Int. J. Heat Mass Transfer. Vol. 20, pp. 725–729. Pergamon Press 1977. Printed in Great Britain

FORME DU FLUX D'ENTROPIE

M. LANCE, J. N. GENCE et J. BATAILLE
Laboratoire de Mécanique des Fluides, Ecole Centrale de Lyon,
36, route de Dardilly, 69130 Ecully, France

(*reçu le* 4 *Octobre* 1976)

Résumé—On établit un résultat permettant d'obtenir la forme du flux d'entropie tant dans le cadre de la théorie classique de la thermodynamique des phénomènes irréversibles que dans celui de la thermodynamique dite rationnelle. Des applications aux mélanges fluides et aux solides sont développées.

NOMENCLATURE

$\mathbf{g}$, vecteur quelconque;
$\mathbf{J}_\alpha$, flux de diffusion;
$\mathbf{J}_s$, flux d'entropie;
$\mathbf{L}$, tenseur du second ordre;
$\mathbf{l}_\alpha$, production de quantité de mouvement due à l'interaction entre espèces;
$\mathbf{q}$, flux de chaleur;
s, entropie spécifique;
$\mathbf{T}_\alpha$, tenseur des contraintes partiel;
$\mathbf{T}$, tenseur des contraintes;
$\mathbf{U}_\alpha$, vitesse de diffusion du constituant α;
$\mathbf{V}$, vitesse barycentrique;
$\mathbf{V}_\alpha$, vitesse du constituant α.

Symboles grecs

γ_α, taux de production de constituant α par réaction chimique;
ε, énergie interne spécifique;
θ, température;
ψ, $= \varepsilon - \theta s$, énergie libre spécifique.

1. INTRODUCTION

ON CONSIDÈRE un milieu continu quelconque de masse volumique ρ, d'entropie spécifique s, de champ de vitesse $\mathbf{V}$, en l'absence de toute distribution volumique de sources de chaleur et de forces extérieures. En thermodynamique rationnelle comme en thermodynamique des phénomènes irréversibles classique, le second principe est exprimé, en chaque point, par l'inégalité de Clausius–Duhem:

$$\rho\dot{s} + \operatorname{div} \mathbf{J}_s \geqslant 0, \tag{1}$$

où $\dot{s}$ désigne la dérivée barycentrique définie par:

$$\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla s,$$

le flux d'entropie $\mathbf{J}_s$ se réduisant dans les cas les plus élémentaires à $\mathbf{q}/\theta$, où $\mathbf{q}$ est le flux de chaleur et θ la température. En thermodynamique rationnelle, la forme de $\mathbf{J}_s$ est, le plus souvent, tout simplement postulée. Seul Müller [1], suivi par Doria [2] et Gurtin [3] considère, dans des cas particuliers, le flux d'entropie comme une quantité donnée, au même titre que les autres flux thermodynamiques, par une relation constitutive, et cherche à exploiter complètement mathématiquement le fait que l'inégalité de Clausius–Duhem doit être vérifiée quel que soit le processus constitutif au sens de Coleman [4]. En thermodynamique classique, par contre, le flux d'entropie est déduit, ainsi que la production d'entropie volumique τ_s, de l'équation d'évolution de l'entropie, obtenue à partir de l'équation de Gibbs et mise au préalable sous la forme habituelle d'un bilan. Si, dans les cas les plus simples, des considérations physiques rendent indiscutables les résultats ainsi obtenus, il n'en va pas forcément de même pour des situations complexes. En effet, c'est une banalité que de dire que l'équation d'évolution de l'entropie peut a priori être également écrite:

$$\rho\dot{s} + \operatorname{div}(\mathbf{J}_s + \boldsymbol{\varphi}) = \tau_s + \operatorname{div} \boldsymbol{\varphi}, \tag{2}$$

où $\boldsymbol{\varphi}$ est un vecteur arbitraire, et malheureusement, les arguments généralement présentés pour affirmer l'unicité d'une telle décomposition sont peu convaincants [5]. Dans ce qui suit, nous nous proposons de généraliser la démarche faite en thermodynamique rationnelle par Müller et de l'adapter à la thermodynamique des phénomènes irréversibles classique. Que l'on se place de l'un ou l'autre point de vue, on est conduit à la résolution d'un même problème:

Etant donné un ensemble Λ de variables définissant le processus et une fonction f donnée, trouver toutes les fonctions $\boldsymbol{\varphi}(\Lambda)$ satisfaisant:

$$\operatorname{div} \boldsymbol{\varphi}(\Lambda) + f(\Lambda) \geqslant 0 \qquad \forall \Lambda. \tag{3}$$

Un théorème de représentation de $\boldsymbol{\varphi}(\Lambda)$ est donné au paragraphe 2 et des applications à des mélanges fluides et à des solides rigides sont traitées dans le paragraphe 3.

2. REPRESENTATION DE $\boldsymbol{\varphi}$

Nous noterons:

$\{\mathbf{g}^{(\mu)}\}$ une suite de M fonctions vectorielles dérivables de $\mathbf{R}^3$ dans $\mathbf{R}^3$,
$\{\mathbf{L}^{(\nu)}\}$ une suite de N fonctions tensorielles dérivables de $\mathbf{R}^3$ dans $\mathbf{R}^3 \otimes \mathbf{R}^3$,
$\boldsymbol{\varphi}$ une fonction vectorielle C^3 des $\{\mathbf{g}^{(\mu)}\}$ et des $\{\mathbf{L}^{(\nu)}\}$.

Enfin une base orthonormée de $\mathbf{R}^3$ étant fixée, nous étendrons la convention de sommation à tous les indices répétés, sauf mention du contraire. Nous énoncerons sous forme de théorème les résultats suivants:

Théorème

f étant une fonction donnée des $\mathbf{g}^{(\mu)}$ et des $\mathbf{L}^{(\nu)}$, si:

$$\forall \mathbf{g}^{(\mu)},\ \forall \mathbf{L}^{(\nu)},\ \operatorname{div} \boldsymbol{\varphi} + f(\mathbf{g}^{(\mu)}, \mathbf{L}^{(\nu)}) \geqslant 0, \tag{4}$$

alors:

(a) $\boldsymbol{\varphi}$ ne peut dépendre que des vecteurs $\mathbf{g}^{(\mu)}$ dont le gradient est symétrique ou antisymétrique et des tenseurs $\mathbf{L}^{(\nu)}$ tels que:

$$\frac{\partial \mathbf{L}_{kl}^{(\nu)}}{\partial x_i} = \frac{\partial \mathbf{L}_{ki}^{(\nu)}}{\partial x_l} \tag{5}$$

ou

$$\frac{\partial \mathbf{L}_{kl}^{(\nu)}}{\partial x_i} = -\frac{\partial \mathbf{L}_{ki}^{(\nu)}}{\partial x_l}, \tag{6}$$

ou encore:

$$\frac{\partial \mathbf{L}_{kl}^{(\nu)}}{\partial x_i} = \frac{\partial \mathbf{L}_{il}^{(\nu)}}{\partial x_k} \tag{7}$$

ou

$$\frac{\partial \mathbf{L}_{kl}^{(\nu)}}{\partial x_i} = -\frac{\partial \mathbf{L}_{il}^{(\nu)}}{\partial x_k}. \tag{8}$$

(b) Si le gradient des $\mathbf{g}^{(\mu)}$ est symétrique et si celui des $\mathbf{L}^{(\nu)}$ satisfait (5), alors $\boldsymbol{\varphi}$ est de la forme:

$$\varphi_i(\mathbf{g}^{(\mu)}, \mathbf{L}^{(\nu)}) = a_i + A_{ij}^{(\mu)} g_j^{(\mu)} + \eta^{(\rho\sigma)} \varepsilon_{ijk} g_j^{(\rho)} g_k^{(\sigma)} + \lambda^{(\xi)} \varepsilon_{ijk} L_{jk}^{(\xi)},$$

avec $A_{ij} = -A_{ji}$.

Démonstration

(a) L'inégalité (1) implique:

$$\forall \mathbf{g}^{(\mu)},\ \forall \mathbf{L}^{(\nu)},\ \frac{\partial \varphi_i}{\partial g_j^{(\mu)}} \frac{\partial g_j^{(\mu)}}{\partial x_i} + \frac{\partial \varphi_i}{\partial L_{kl}^{(\nu)}} \frac{\partial L_{kl}^{(\nu)}}{\partial x_i} + f(\mathbf{g}^{(\mu)}, \mathbf{L}^{(\nu)}) \geqslant 0,$$

qui impose:

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial L_{kl}^{(\nu)}} \frac{\partial L_{kl}^{(\nu)}}{\partial x_i} = \frac{\partial \varphi_i}{\partial g_j^{(\mu)}} \frac{\partial g_j^{(\mu)}}{\partial x_i} = 0, \tag{9}$$

ce qui fournit la première partie du théorème.

(b) Nous nous restreindrons dans la suite aux cas utiles en physique, c'est à dire à des vecteurs $\mathbf{g}^{(\mu)}$ et des tenseurs $\mathbf{L}^{(\nu)}$ satisfaisant les conditions (5), ce qui entraîne, compte tenu de (9):

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial g_j^{(\mu)}} = -\frac{\partial \varphi_j}{\partial g_i^{(\mu)}} \tag{10}$$

et

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial L_{kl}^{(\nu)}} = -\frac{\partial \varphi_l}{\partial L_{ki}^{(\nu)}} \tag{11}$$

$$\forall \mathbf{g}^{(\mu)},\ \forall \mathbf{L}^{(\nu)}.$$

Cherchons alors dans un premier temps la forme nécessaire de $\boldsymbol{\varphi}$ par rapport aux variables $\mathbf{g}^{(\nu)}$, et pour ce faire nous utiliserons une méthode due à Gurtin [7], qui écrit:

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial g_j^{(\mu)}} = -\frac{\partial \varphi_j}{\partial g_i^{(\mu)}} \Rightarrow \frac{\partial^2 \varphi_i}{\partial g_j^{(\mu)} \partial g_j^{(\nu)}} = -\frac{\partial^2 \varphi_j}{\partial g_i^{(\mu)} \partial g_j^{(\nu)}} = 0$$

(pas de sommation),

d'où

$$\frac{\partial^3 \varphi_i}{\partial g_j^{(\mu)} \partial g_k^{(\nu)} \partial g_l^{(\xi)}} = 0,$$

car sur les quatre indices $ijkl$, deux sont nécessairement répétés. Il vient alors par intégration:

$$\varphi_i = k_i + E_{ij}^{(\mu)} g_j^{(\mu)} + B_{ijk}^{(\mu\nu)} g_j^{(\mu)} g_k^{(\nu)},$$

avec

$$B_{ijk}^{(\mu\nu)} = B_{ikj}^{(\nu\mu)} \tag{12}$$

relation traduisant le théorème de Schwartz.

Posons:

$$S_{ijk}^{(\mu\nu)} = \tfrac{1}{2}(B_{ijk}^{(\mu\nu)} + B_{ikj}^{(\mu\nu)}),\ A_{ijk}^{(\mu\nu)} = \tfrac{1}{2}(B_{ijk}^{(\mu\nu)} - B_{ikj}^{(\mu\nu)}).$$

D'où

$$\varphi_i = k_i + E_{ij}^{(\nu)} g_j^{(\nu)} + \tfrac{1}{2} S_{ijk}^{(\mu\nu)} (g_j^{(\mu)} g_k^{(\nu)} + g_j^{(\nu)} g_k^{(\mu)}) + \tfrac{1}{2} A_{ijk}^{(\mu\nu)} (g_j^{(\mu)} g_k^{(\nu)} - g_j^{(\nu)} g_k^{(\mu)}). \tag{13}$$

Or les conditions (10) doivent être satisfaites quels que soient les vecteurs $\mathbf{g}^{(\nu)}$, donc en particulier lorsqu'ils sont tous proportionnels à un vecteur de référence $\mathbf{r}$, soit:

$$g_j^{(\mu)} = \lambda^{(\mu)} r_j.$$

Il vient, dans ce cas:

$$\varphi_i = k_i + E_{ij}^{(\nu)} \lambda^{(\nu)} r_j + S_{ijk}^{(\mu\nu)} \lambda^{(\mu)} \lambda^{(\nu)} r_j r_k,$$

les conditions (10) se traduisant par:

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial r_j} = -\frac{\partial \varphi_j}{\partial r_i}.$$

Il est aisé de voir que:

$$S_{lij}^{(\mu\nu)} = -S_{ilj}^{(\mu\nu)},\quad E_{il}^{(\mu)} = -E_{li}^{(\mu)}. \tag{14}$$

Compte tenu de la définition de $S_{ijk}^{(\mu\nu)}$, (14) entraîne sa nullité, et les conditions (10) appliquées à la forme résultante de φ_i imposent:

$$A_{ijk}^{(\mu\nu)} = \alpha^{(\mu\nu)} \cdot \varepsilon_{ijk},$$

d'où

$$\varphi_i = k_i + E_{ij}^{(\mu)} g_j^{(\mu)} + \alpha^{(\mu\nu)} \varepsilon_{ijk} g_j^{(\mu)} g_k^{(\nu)},\quad E_{ij}^{(\mu)} = -E_{ji}^{(\mu)}.$$

Dans un deuxième temps, nous déduisons par une suite de raisonnements analogues la forme nécessaire de $\boldsymbol{\varphi}$ par rapport aux $\mathbf{L}^{(\nu)}$.

$$(11) \Rightarrow \frac{\partial^2 \varphi_i}{\partial L_{kl}^{(\mu)} \partial L_{mi}^{(\nu)}} = -\frac{\partial^2 \varphi_l}{\partial L_{ki}^{(\mu)} \partial L_{mi}^{(\nu)}} = 0$$

(pas de sommation),

d'où

$$\frac{\partial^3 \varphi_i}{\partial L_{jk}^{(\mu)} \partial L_{lm}^{(\nu)} \partial L_{np}^{(\xi)}} = 0.$$

car deux indices se répètent nécessairement. Soit par intégration:

$$\varphi_i = h_i + C_{ijk}^{(\mu)} L_{jk}^{(\mu)} + G_{ijklm}^{(\mu\nu)} L_{jk}^{(\mu)} L_{lm}^{(\nu)}, \tag{15}$$

avec

$$G_{ijklm}^{(\mu\nu)} = G_{ilmjk}^{(\nu\mu)}. \tag{16}$$

Posons alors

$$\mathscr{S}_{ijklm}^{(\mu\nu)} = \tfrac{1}{2}(G_{ijklm}^{(\mu\nu)} + G_{ijkml}^{(\mu\nu)})$$

$$\mathscr{A}_{ijklm} = \tfrac{1}{2}(G_{ijklm}^{(\mu\nu)} - G_{ijkml}^{(\mu\nu)})$$

$$s_{ijk}^{(\mu)} = \tfrac{1}{2}(C_{ijk}^{(\mu)} + C_{ikj}^{(\mu)}),\ a_{ijk}^{(\mu)} = \tfrac{1}{2}(C_{ijk}^{(\mu)} - C_{ikj}^{(\mu)}).$$

Les conditions (11) devant être vérifiées quels que soient les tenseurs $\mathbf{L}^{(\nu)}$, et en particulier lorsque ces derniers sont symétriques, (15) devient:

$$\varphi_i = h_i + s_{ijk}^{(\mu)} L_{jk}^{(\mu)} + \mathscr{S}_{ijklm}^{(\mu\nu)} L_{jk}^{(\mu)} L_{lm}^{(\nu)}.$$

Or, (11) entraîne $s_{ijk}^{(\mu)} = -s_{kji}^{(\mu)}$,

$$\mathscr{S}_{ijklm}^{(\mu\nu)} = -\mathscr{S}_{kjilm}^{(\mu\nu)} = -\mathscr{S}_{mjkli}^{(\mu\nu)},$$

ce qui, compte tenu de leur définition et du fait que chaque indice ne peut prendre que trois valeurs, entraîne leur nullité. Les conditions (11) appliquées à la partie simplifiée conduisent alors à:

$$a_{ijk}^{(\mu)} = \beta^{(\mu)} \varepsilon_{ijk}; \quad \mathscr{A}_{ijklm}^{(\mu\nu)} = 0,$$

d'où

$$\varphi_i = h_i + \beta^{(\mu)} \varepsilon_{ijk} L_{jk}^{(\mu)}.$$

Nous disposons donc des deux expressions suivantes pour $\boldsymbol{\varphi}$:

$$\varphi_i(\mathbf{g}^{(\mu)}, \mathbf{L}^{(\nu)}) = k_i + E_{ij}^{(\mu)} g_j^{(\mu)} + \alpha^{(\mu\nu)} \varepsilon_{ijk} g_j^{(\mu)} g_k^{(\nu)},$$

$$\varphi_i(\mathbf{g}^{(\mu)}, \mathbf{L}^{(\nu)}) = h_i + \beta^{(\mu)} \varepsilon_{ijk} L_{jk}^{(\mu)}.$$

Par une identification purement algébrique, on obtient l'expression finale pour $\boldsymbol{\varphi}$:

$$\varphi_i(\mathbf{g}^{(\mu)}, \mathbf{L}^{(\nu)}) = a_i + A_{ij}^{(\mu)} g_j^{(\mu)} + \eta^{(\rho\sigma)} \varepsilon_{ijk} g_j^{(\rho)} g_k^{(\sigma)} + \lambda^{(\xi)} \varepsilon_{ijk} L_{jk}^{(\xi)} \tag{17}$$

avec $A_{ij}^{(\mu)} = -A_{ji}^{(\mu)}$.

En particulier, si $\mathbf{Q}$ appartient au groupe d'isotropie de $\boldsymbol{\varphi}$, on doit avoir:

$$\boldsymbol{\varphi}(\mathbf{Q}\mathbf{g}^{(\mu)}, \mathbf{Q}\mathbf{L}^{(\nu)}\mathbf{Q}^t) = \mathbf{Q}\boldsymbol{\varphi}(\mathbf{g}^{(\mu)}, \mathbf{L}^{(\nu)}).$$

Si a_i est nul et $\boldsymbol{\varphi}$ isotrope, on vérifie alors que $\boldsymbol{\varphi}$ est nul.

3. APPLICATIONS

3.1. *Mélanges forts*

Un mélange fort [6] est par définition un mélange pour lequel le temps caractéristique des échanges de quantité de mouvement entre espèces est très inférieur à un temps macroscopique caractéristique des sollicitations extérieures. Si C_α désigne la fraction massique du constituant α, la thermodynamique des phénomènes irréversibles classique [5] suggère de prendre pour suite de variables indépendantes

$$\Lambda = (\rho, C_\alpha, \theta, \mu_\alpha, \operatorname{grad} \mu_\alpha, \operatorname{grad} \mathbf{V}, \operatorname{grad} \theta),$$

où μ_α est le potentiel chimique par unité de masse de l'espèce α. Pour lever l'ambiguïté relative à $\mathbf{J}_s$ signalée dans l'introduction, posons:

$$\mathbf{J}_s = \frac{\mathbf{q} - \sum_\alpha \mu_\alpha \mathbf{J}_\alpha}{\theta} + \boldsymbol{\varphi},$$

et considérons le vecteur $\boldsymbol{\varphi}$ comme un flux thermodynamique dépendant tout comme $\mathbf{q}$ et $\mathbf{J}_\alpha$ de Λ. Il s'agit alors de déterminer les vecteurs $\boldsymbol{\varphi}$ compatibles avec un tel choix de variables et avec le deuxième principe de la thermodynamique, c'est à dire vérifiant l'inégalité (3). L'application du théorème précédent fournit:

$$\begin{aligned}
&\boldsymbol{\varphi}(\rho, \theta, C_\alpha, \mu_\alpha, \operatorname{grad} \mu_\alpha, \operatorname{grad} \theta, \operatorname{grad} \mathbf{V}) \\
&\quad = \mathbf{E}(\rho, \theta, C_\alpha, \mu_\alpha) \operatorname{grad} \theta + \sum_\alpha \mathbf{F}^\alpha(\rho, \theta, C_\alpha, \mu_\alpha) \operatorname{grad} \mu_\alpha \\
&\qquad + \sum_\alpha \beta^\alpha \operatorname{grad} \theta \wedge \operatorname{grad} \mu_\alpha + \lambda \boldsymbol{\varepsilon} \operatorname{grad} \mathbf{V}
\end{aligned}$$

$\boldsymbol{\varepsilon}$ étant le tenseur d'orientation de composante ε_{ijk}. En particulier, pour un fluide isotrope, $\boldsymbol{\varphi}$ est nul, ce qui prouve le bien fondé du choix habituel de $\mathbf{J}_s$ et $\boldsymbol{\tau}_s$, et étend au cas d'un mélange visqueux un résultat de Gurtin [3] en thermodynamique rationnelle.

3.2. *Mélanges faibles non visqueux*

Pour ce type de mélange [6, 7], le temps caractéristique des échanges de quantité de mouvement est de l'ordre du temps caractéristique des sollicitations externes, ce qui nécessite l'établissement d'un bilan partiel de quantité de mouvement. Les équations de conservation de la masse du constituant α, de la quantité de mouvement du constituant α, de l'énergie interne, de la masse totale et de la quantité de mouvement totale, s'écrivent respectivement:

$$\dot{\rho}_\alpha + \rho_\alpha \operatorname{div} \mathbf{V}_\alpha + \mathbf{U}_\alpha \operatorname{grad} \rho_\alpha = \rho \gamma_\alpha,$$

$$\rho_\alpha \frac{\mathrm{d}\mathbf{V}^\alpha}{\mathrm{d}t} + \rho_\alpha (\operatorname{grad} \mathbf{V}_\alpha) \cdot \mathbf{U}_\alpha = \operatorname{div} \mathbf{T}_\alpha + \rho_\alpha \mathbf{l}_\alpha,$$

$$\rho \dot{\varepsilon} + \operatorname{div} \mathbf{q} - \sum_\alpha (\mathbf{T}_\alpha - \rho_\alpha \mathbf{U}_\alpha \otimes \mathbf{U}_\alpha) \operatorname{grad} \mathbf{V} = 0,$$

$$\dot{\rho} + \rho \operatorname{div} \mathbf{V} = 0,$$

$$\rho \frac{\mathrm{d}\mathbf{V}}{\mathrm{d}t} = \operatorname{div}(\mathbf{T} - \sum_\alpha \rho_\alpha \mathbf{U}_\alpha \otimes \mathbf{U}_\alpha)$$

le deuxième principe se traduisant par (1).

Nous adopterons dans cet exemple le point de vue de la thermodynamique rationnelle des mélanges [7, 1], en choisissant un ensemble de variables indépendantes donné par:

$$\Lambda = (\rho_\alpha, \theta, \operatorname{grad} \rho_\alpha, \operatorname{grad} \theta, \mathbf{U}_\alpha),$$

et les lois constitutives suivantes:

$$\psi = \hat{\psi}(\Lambda), \ \mathbf{T}_\alpha = \hat{T}_\alpha(\Lambda), \ \gamma_\alpha = \hat{\gamma}_\alpha(\Lambda), \ \mathbf{J}_s = \hat{J}_s(\Lambda),$$
$$s = \hat{s}(\Lambda), \ \mathbf{l}_\alpha = \hat{l}_\alpha(\Lambda).$$

Remarquons cependant que ce même ensemble Λ peut également être déduit par une démarche classique à partir de l'inégalité d'évolution de l'entropie. L'inégalité entropique entraîne que:

$$\begin{aligned}
\operatorname{div} \mathbf{k} - \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \mathbf{V}_\alpha} \frac{\partial \mathbf{V}_\alpha}{\partial \mathbf{x}} + \rho \sum_\alpha \frac{\partial \psi}{\partial \rho_\alpha} (\rho \gamma_\alpha - \mathbf{U}_\alpha \cdot \operatorname{grad} \rho_\alpha) \\
+ \mathbf{J}_s \cdot \operatorname{grad} \theta + \sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \cdot \mathbf{U}_\alpha \leqslant 0,
\end{aligned}$$

où l'on a posé:

$$\mathbf{k} = \mathbf{q} + \sum_\alpha (\mathbf{T}_\alpha^t - \tfrac{1}{2} \rho \mathbf{U}_\alpha^2 \mathbf{I}) \mathbf{U}_\alpha - \theta \mathbf{J}_s,$$

et

$$\mathbf{n}_\alpha = \rho_\alpha \mathbf{l}_\alpha + \tfrac{1}{2} \rho \gamma_\alpha \mathbf{U}_\alpha.$$

Le théorème de représentation donne immédiatement:

$$\begin{aligned}
&\mathbf{k}(\rho_\alpha, \theta, \operatorname{grad} \rho_\alpha, \operatorname{grad} \theta, \mathbf{U}_\alpha) \\
&\quad \mathbf{a}(\rho_\alpha, \theta, \mathbf{U}_\alpha) + \sum_\beta \mathbf{E}^\alpha(\rho^\alpha, \theta, \mathbf{U}_\alpha) \operatorname{grad} \rho_\beta \\
&\quad + \mathbf{F}(\rho_\alpha, \theta, \mathbf{U}_\alpha) \operatorname{grad} \theta \\
&\quad + \sum_\gamma G_\gamma(\rho_\alpha, \theta, \mathbf{U}_\alpha) \operatorname{grad} \theta \wedge \operatorname{grad} \rho_\gamma,
\end{aligned}$$

avec $\mathbf{E}$ et $\mathbf{F}$ antisymétriques.

Pour un mélange isotrope, l'expression de $\mathbf{k}$ devient:

$$\mathbf{k} = \sum_{\alpha} A^{\alpha}(\rho_{\beta}, \theta, \{\mathbf{U}_{\alpha}\mathbf{U}_{\mu}\})\mathbf{U}_{\alpha}. \tag{18}$$

On peut montrer, par ailleurs [7], que le tenseur $\mathbf{T}_{\alpha}$ des contraintes partiel peut s'exprimer sous la forme:

$$\mathbf{T}_{\alpha} = \left(\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \mathbf{V}_{\alpha}}\right)^{t} - \rho\rho_{\alpha}\frac{\partial \psi}{\partial \rho_{\alpha}}\mathbf{I},$$

ce qui entraîne qu'au troisième ordre près, par rapport aux $\mathbf{U}_{\alpha}$:

$$\mathbf{q} - \theta \mathbf{J}_{s} = \sum_{\alpha} \mu_{\alpha}\mathbf{J}_{\alpha}, \quad \text{avec} \quad \mu_{\alpha} = \rho\frac{\partial \psi}{\partial \rho_{\alpha}}.$$

Le résultat (18) est plus précis que ceux de Müller et Gurtin, valables seulement au deuxième ordre près et généralise celui de Doria, obtenu pour un mélange binaire.

3.3. *Thermoconduction dans un solide rigide*

Si les exemples précédents ne font que confirmer les choix habituellement faits, l'application qui suit montre qu'il n'en va pas de même pour des milieux anisotropes pour lesquels il semble nécessaire d'introduire une hypothèse physique supplémentaire. Considérons à cet effet un solide rigide où règne un champ de température non uniforme. La thermodynamique des phénomènes irréversibles classique indique que:

$$\Lambda = (\theta, \operatorname{grad} \theta).$$

Le théorème de représentation conduit alors à:

$$\mathbf{J}_{s} = \frac{\mathbf{q}}{\theta} + \mathbf{E}(\theta) \operatorname{grad} \theta, \tag{19}$$

où $\mathbf{E}(\theta)$ est un tenseur antisymétrique.

Si $\mathbf{Q}$ appartient au groupe d'isotropie de $\boldsymbol{\varphi}$, le principe de symétrie matérielle entraîne:

$$\mathbf{Q}\boldsymbol{\varphi}(\operatorname{grad} \theta) = \boldsymbol{\varphi}(\mathbf{Q} \operatorname{grad} \theta),$$

soit:

$$\mathbf{QE} = \mathbf{EQ},$$

avec $\mathbf{E}$ antisymétrique et $\mathbf{Q}$ orthogonal.

Les sous groupes du groupe orthogonal entraînant la nullité de $\mathbf{E}$ sont ceux du système rhombique, du système cubique, du système tétragonal sauf pour 3 groupes, et du système hexagonal sauf cinq groupes, soit en tout 19 groupes. Il n'est cependant pas possible de conclure pour les 13 groupes restant et l'isotropie transverse, pour lesquels la forme (19) obtenue pour le flux d'entropie n'est compatible avec l'expression habituelle:

$$\mathbf{J}_{s} = \frac{\mathbf{q}}{\theta},$$

que si l'on admet la nullité du tenseur $\mathbf{E}(\theta)$.

Si l'on considère deux matériaux rigides quelconques séparés par une interface supposée passive, à travers laquelle température et composante normale du flux de chaleur sont bien entendu continues, l'hypothèse précédente revient à admettre la continuité de la composante normale du flux d'entropie. Ce postulat physique supplémentaire n'est d'ailleurs qu'un cas très particulier, mais beaucoup moins contestable, du "principe de paroi idéale" de Müller [8].

4. CONCLUSION

On a établi un théorème de représentation d'une fonction vectorielle d'arguments scalaires, vectoriels ou tensoriels, qui trouve son application en thermodynamique. Sous réserve que l'on connaisse les variables caractérisant un processus thermodynamique, ce théorème permet de déterminer la forme que doit obligatoirement avoir le flux d'entropie, et dans des cas particuliers, a conduit à la généralisation de résultats obtenus récemment.

REFERENCES

1. I. Müller, A thermodynamic theory of mixtures of fluids, *Archs Ration. Mech. Analysis* **28**, 1–39 (1968).
2. M. L. Doria, Some general results for non reacting binary mixtures of fluids, *Archs Ration. Mech. Analysis* **32**, 343–368 (1969).
3. M. E. Gurtin and A. S. Vargas, On the classical theory of reacting fluid mixtures, *Archs Ration. Mech. Analysis* **43**, 9–197 (1971).
4. B. D. Coleman and W. Noll, The thermodynamics of elastic materials with heat conduction and viscosity, *Archs Ration. Mech. Analysis* **13**, 167–178 (1963).
5. S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Interscience, New York (1962).
6. J. Bataille and J. Kestin, Thermodynamics of mixtures, *J. Non Equilibrium. Thermodynam.* In press.
7. M. E. Gurtin, On the thermodynamics of chemically reacting fluid mixtures, *Archs Ration. Mech. Analysis* **43**, 198–212 (1971).
8. I. Müller, Entropy—absolute temperature and coldness in thermodynamics, Course held at the Department of Mechanics of Solids, Udine (1971).

ON THE FORM OF THE ENTROPY FLUX

Abstract—A theorem is proved which allows to obtain the form of the entropy flux both in classical and rational thermodynamics. Applications to fluid mixtures and rigid solids are given.

ZUR FORMULIERUNG DES ENTROPIEFLUSSES

Zusammenfassung—Es wird ein Theorem bewiesen, welches die Formulierung des Entropieflusses sowohl im Rahmen der klassischen wie der rationalen Thermodynamik erlaubt. Die Anwendung der Methode auf Flüssigkeitsgemische und starre Festkörper wird diskutiert.

О ВЫРАЖЕНИИ ПОТОКА ЭНТРОПИИ

Аннотация — Дано доказательство теоремы, позволяющей описать поток энтропии в рамках классической термодинамики необратимых процессов и рациональной термодинамики. Применимость выражения показана на примере жидких смесей и твердых тел.